

**WEST**

Generate Collection

Print

L2: Entry 22 of 23

File: DWPI

Jul 17, 1984

DERWENT-ACC-NO: 1984-211170

DERWENT-WEEK: 198434

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photopolymer printing master plate - with photocurable resin compsn. contg.  
copolymerised polyimide resin

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOYOBO KK

TOYM

PRIORITY-DATA: 1982JP-0231198 (December 29, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 59123836 A	July 17, 1984		006	
JP 91058505 B	September 5, 1991		000	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP59123836A	December 29, 1982	1982JP-0231198	
JP91058505B	December 29, 1982	1982JP-0231198	

INT-CL (IPC): G03C 1/00; G03F 7/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP59123836A

BASIC-ABSTRACT:

The plate comprises (1) support and (2) photo-curable resin compsn. Crystallising polymer (3) is contained in (2) as loading polymer. (3) shows crystallinity of 1-15% after moulding. (2) is thermo-treated at 40-120 deg. C (3) is copolymerised polyimide resin.

The higher the crystallinity of (3), the lower is the transparency of the layer (2), but the better becomes the shape-holdability. After-mould crystallinity of (3) is pref. 2-10%. It may be alternatively polyamide resin, polyester resin, polyurethane resin, etc., of which polyimide resin, partic. copolymerised polyamide resin contg. basic nitrogen is pref.

ADVANTAGE - While compsn. of (2) is relatively simple, present photopolymer master is excellent in image resolution and plate-making processability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

TITLE-TERMS: PHOTOPOLYMERISE PRINT MASTER PLATE PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION  
CONTAIN COPOLYMERISE POLYIMIDE RESIN

DERWENT-CLASS: A89 G07 P83 P84

CPI-CODES: A05-J01; A11-C02B; A12-L02B; A12-W07C; G05-A; G06-D05; G06-F03C;

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—123836

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 1/00

識別記号

庁内整理番号

7267—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)7月17日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑮ 感光性樹脂原版の製造方法

⑯ 特 願 昭57—231198

⑰ 出 願 昭57(1982)12月29日

⑱ 発 明 者 藤村敏明

大津市堅田 2 丁目 1 番 1 号

⑲ 発 明 者 梅谷幸平

吹田市千里丘上 28 番 1 号

⑳ 発 明 者 瀬戸紇一

神戸市灘区篠原伯母野山町 2 丁

目 2 番 1 の 408

㉑ 発 明 者 南平勝

伊勢市一色町 1321—2

㉒ 発 明 者 江藤国臣

滋賀県滋賀郡志賀町小野朝日 2  
丁目 12—5

㉓ 出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8  
号

㉔ 代 理 人 弁理士 植木久一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感光性樹脂原版の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 光硬化性樹脂組成物を感光層として支持体上に積層してなる感光性樹脂原版の製造方法において、光硬化性樹脂組成物中に充填ポリマーとして結晶性ポリマーを含有させ、支持体上に積層した感光層中の充填ポリマーの結晶化度を 1～15% とした後、該感光層を 40～120℃ で熱処理することを特徴とする感光性樹脂原版の製造方法。

(2) 特許請求の範囲第 1 項において、結晶性ポリマーが共重合ポリアミド樹脂である感光性樹脂原版の製造方法。

(3) 特許請求の範囲第 2 項において、共重合ポリアミド樹脂が塩基性窒素含有共重合ポリアミド樹脂であると共に光硬化性樹脂組成物中に 4 級化剤が添加されてなる感光性樹脂原版の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は感光性樹脂原版の製造方法に関し、詳

細には解像力並びに製版性の優れた感光性樹脂原版の製造方法に関するものである。

印刷分野における感光性樹脂原版の利用度は近年急速に高まり、色々なタイプからなる製品が提供されている。感光性樹脂原版(支持体と光硬化性樹脂層の積層体: 感光性樹脂積層体)を用いて印刷用レリーフを作るに当つては、光硬化性樹脂層(これを被覆する保護層があるときは該保護層を剝離した後)の上に陰画フィルムを重ね、該フィルムの上から通常 890nm 以下の波長からなる活性光線を照射して露光部の樹脂を光硬化させ、未露光部を溶媒で洗浄除去することによつて現像している。

この様な感光性樹脂原版を用いて良質の印刷物を得る為には、感光層の透明性を確保することが重要な条件の一つとなつており、透明性が悪い場合には陰画フィルムを透過した活性光線が感光層内で散乱するため、高解像力でシャープなレリーフが得られない。この為画線部や網点部等の様に特に厳密な解像力を必要とする部分を、鮮明に印刷

することが困難となる。

感光性樹脂原版は、一般に蒸発法（樹脂組成物の溶液から溶媒を蒸発させて版材を得る方法）や溶融成形法等により製造される。このような方法により得られる一般的な感光性樹脂原版には、失透し易いという共通の欠点があるので、材料面あるいは加工技術面からみた透明性改善対策が検討されている。

本発明はこうした背景の下になされたものであつて、組成が比較的簡潔であるにもかかわらず、解像力並びに製版作業性が極めて優れた感光性樹脂原版を提供することを目的とするものである。

しかして上記目的を達成した本発明方法とは、光硬化性樹脂組成物中に充填ポリマーとして結晶性ポリマーを含有させ、支持体上に積層した感光層中の充填ポリマーの結晶化度を1～15%とした後感光層を40～120℃で熱処理するところに要旨を有するものである。

本発明の第1の要点は充填ポリマーとして結晶性ポリマーを用い成形後の結晶化度を1～15%

合算によつて変わるので、これらの変動因子にもかかわらず、常に安定した両性能を確保する為には結晶化度が2～10%となるポリマーを選択することがより好ましく、又この範囲の結晶化度は後述の熱処理による透明性の改善効果を発揮させる意味でも最適である。尚結晶性充填ポリマーとしては、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂の結晶化度の<sup>高い</sup>ものを挙げることができ、殊にポリアミド樹脂としては、

ε-カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミンのアジピン酸塩/4,4'-アミノシクロヘキシルメタンのアジピン酸塩の共重合ポリアミド；

ε-カプロラクタム/トリメチルヘキサメチレンジアミンのアジピン酸塩の共重合ポリアミド；

ε-カプロラクタム/1,8-ビスアミノメチルシクロヘキサンのアジピン酸塩の共重合ポリアミド；

ε-カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミンのアジピン酸塩/トリメチルヘキサメチレンジア

みにおさえられた点にある。即ちポリマーの結晶化度と透明性との間には、結晶化度が低い程透明性が向上するという相関関係があり、この点からすれば結晶化度の低いポリマーが好まれる。他方感光性樹脂原版は支持体上に感光層を積層して形成するものであるから、感光層そのものには、支持体上で膜状態を維持し得る性能（形態保持性）が不可欠であるが、結晶化度と形態保持性との間には結晶化度が高い程、形態保持性が向上するという、前記透明性とは反対の相関関係が成立つ。従つて充填ポリマーとしては透明性と形態保持性を共に満足するものを選ぶ必要があり、この点につき本発明者等は種々検討を行ない、形態保持性を満足する範囲内で可及的透明性の良好なポリマーとして結晶性ポリマーであつて成形後の結晶化度が1～15%となるポリマーを選択した。尚本発明において結晶化度はX線広角散乱により算出した。又透明性並びに形態保持性は、充填ポリマーの溶解性、光硬化性樹脂組成物中に占める充填ポリマーの割合及び添加する不飽和結合含有化合物の割

ミンのアジピン酸塩の共重合ポリアミド；

ε-カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミンのアジピン酸塩/1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンのアジピン酸塩の共重合ポリアミド；

ε-カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミンのPEO酸（主鎖にポリオキシエチレン単位含有ジカルボン酸）塩の共重合ポリアミド；

ε-カプロラクタム/PEOアミン（主鎖にポリオキシエチレン単位含有ジアミン）の共重合ポリアミド；

ε-カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミンのイソフタル酸とイソフタル酸モノスルホン酸ナトリウムの混合塩の共重合ポリアミド

等<sup>の</sup>の重合によつて得た共重合ポリアミドが例示される。

この様に結晶化度を低くした充填ポリマーを使用することによつて、感光層の透明性はある程度向上するが、透明性についての最近の要望はこれを上回るものがあり、更に透明性を向上させることが望まれる。殊に充填ポリマーが共重合ポリア

ミドである場合には、充填ポリマーと重合性不飽和結合含有化合物との相溶性が悪く、感光層が失透し易い為、透明性を改善する方策が一層必要となる。

この様な要望を満たす為、本発明では前述の充填ポリマーとして結晶性ポリマーを含有すると共に、該充填ポリマーの結晶化度を1~15%とした感光層を40~120℃で熱処理しており、これにより感光層の透明性を飛躍的に高めることができる。一般にプラスチックの分野では結晶化の促進やアニール処理等の為、熱処理を行なうことがあるが、延伸配向させた成型品以外では、熱処理を施すと透明性が低下したり白化する傾向がある。具体例としてはポリエチレンテレフタレートの場合、熱処理より結晶化が進行して白化し、又ポリカプロラクタムの場合にも失透する傾向を示す。しかしながら本発明に係る結晶性ポリマーを含有する感光層の場合には、所定温度範囲の熱処理によつて逆に透明性が向上し光散乱を非常に少なくすることができ、又特異な効果として<sup>レリーフ</sup>深度

時間処理の方が有効であるが、レリーフ深度は後に詳述する如くかえつて浅くなる傾向を示すことがある為である。尚熱処理は感光層を積層後直ちに行なうと、まだ感光層中の充填ポリマーが結晶化していないので結晶化度が1~15%になるまである程度の時間が必要である。この時間は充填ポリマーの種類によつて異なるが、一般に5~24時間であるが、ポリマーの種類によつては10分程度の場合や1週間を要する場合もある。熱処理後は、感光性樹脂層の処理後の変形を防ぐ意味から、速やかに冷却することが望まれる。

本発明方法は、上記の通り構成され、その特徴とするところは結晶性ポリマーを含有してなる感光層中の充填ポリマーの結晶化度を1~15%とした後、感光層を40~120℃で熱処理する点にあるが、感光性樹脂原版を製造する上でのその他の構成については公知の方法或いはその改善法に従えば良く、特別の限定を受けることはない。

例えば感光層は、充填ポリマー、重合性不飽和結合を有する化合物、光重合開始剤、熱重合防止

を増大し得ることが確認された。

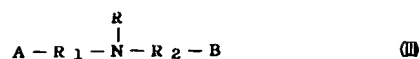
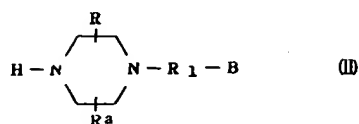
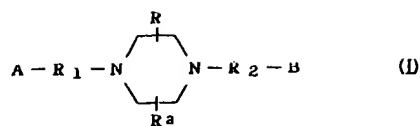
尚熱処理温度は前述の通り40~120℃とすべきであり、より好ましいのは50~110℃である。即ち熱処理温度が120℃を越える場合には組成物に含まれる低沸点化合物による発泡や流動による寸法変化をきたし、更には気泡の発生により透明性が低下すると共に製膜状態も悪化する。一方熱処理温度が40℃未満の場合には実質的な熱処理効果が発現せず、従つて透明性の一層の向上は期待できない。尚特に好適な熱処理温度は、感光性樹脂組成物の種類によつて異なるので、上記温度範囲内において夫々選択すべきである。

又熱処理時間は、熱処理温度、熱処理方式、熱伝導率等により異なるが、好ましくは80秒~24時間であり、感光性樹脂組成物の熱安定性や経済性あるいは熱処理効果等を考慮すれば、1分~60分程度が最適である。又この様な熱処理時間は単に透明性の向上の観点のみから決定されるものではなく、レリーフの深度を大きくすることも考慮して決定される。即ち透明性だけに注目すれば長

剤等を含有し、又充填ポリマーが塩基性窒素含有ポリアミド樹脂である水現像式の感光性樹脂原版の場合には、更に4級化剤が添加される、重合性又は重合性不飽和結合を有する化合物としては、アクリルアミド、ヘキサメチレンジアクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、トリアクリルホルマール、1官能や多官能の(メタ)アクリルアミド類、1官能や多官能の(メタ)アクリレート類、1官能又は多官能のエポキシ(メタ)アクリレートやウレタン(メタ)アクリレート類等が挙げられる。又光重合開始剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ジメチルベンジルケタール、ベンジル類、アントラキノン類等が挙げられると共に、熱重合防止剤としては、フェノチアジン、ハイドロキノン、ハイドロキノンアルキルエーテル等が挙げられる。

更に塩基性窒素を含有するポリアミド樹脂としては特別の制限を受けないが代表的なものを例示すると、

一般式



(上記一般式(I)~(IV)において、R、Raは水素又は炭素数1~10個の炭化水素残基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1~15個のアルキレン基、A、Bは-NH<sub>2</sub>、-COOH、-COOR<sup>b</sup>を示す。尚AとBは同一あるいは相違していてもよい。又R<sup>b</sup>は炭素数1~10個の炭化水素残基を示す)

化合物を形成する脂肪酸および/又は芳香族のジカルボン酸、ジアミン、ω-アミノ酸、ラクタム等を共重合させたものが挙げられる。又4級化剤としては、プロトン酸やアルキルハロゲン化物等が挙げられる。

以上の様な各成分を配合し、且つ本発明方法による処理を加えて得られた感光層を、支持体上に接層層やハレーション防止層を介して積層すると、感光性樹脂原版が得られる。

本発明は概略以上の様に構成されており、以下要約する効果が得られた。

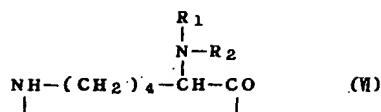
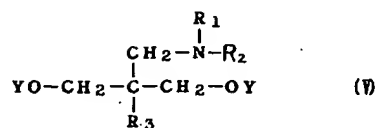
(1)本発明に係る感光性樹脂原版を用いて製版した場合、レリーフのエッジがシャープとなり鮮明な像の印刷物が得られる。

(2)印圧による太りの少ない感光性樹脂原版が得られ、印刷物の解像力が向上すると共に、原版凹部へのインキの目詰りも少なく印刷作業性がよくなる。

(3)透明性の向上により、適正露光条件の範囲が広くなると共に、前述のレリーフエッジのシャ-

ープである主鎖の一部分に塩基性窒素原子を含有する単量体、及び

一般式



(上記一般式(V)、(VI)において、R<sub>3</sub>は炭素数1~8個の低級アルキル基若しくは-CH<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>)を示す。又R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は前記と同様であり、Yはγ-アミノプロピル基を示す)

で示される側鎖の一部分に塩基性窒素を含有する単量体の中から選択される2種以上の単量体を共重合させたもの、あるいは上記単量体の中から選択される1種以上の単量体と通常のポリアミド重

縮化に伴う解像力の向上と相まつて、高解像性が要求されるドライレジスト用の版材として適用し得る様な感光性樹脂原版を得ることができる。

以下本発明方法における製造条件と得られた感光性樹脂原版の特性との相関々係を調べた実験結果を説明する。

実験は4項目に分かれる。尚以下の実験には下記組成の感光性樹脂組成物を用いて製造した感光性樹脂原版を提供した。又成形後の<sup>原版的</sup>結晶化度は4%に調整した。

感光性樹脂組成物の組成

(a)充填ポリマー：ε-カプロラクタム52部とビス-γ-アミノプロピルピペラジンとアジピン酸の塩48部を縮合して作ったポリアミド

55.00重量部

(b)不飽和結合含有化合物：エチレングリコールのジグリシジルエーテル1モルとアクリル酸2モルとの反応物 85.00 "

(c)光重合開始剤：ベンゾインエチルエーテル

1.00重量部

(d)熱重合防止剤：ハイドロキノンモノメチルエーテル

0.01 "

(e)4級化剤：メタアクリル酸

5.00 "

(f)その他：N-ローブチル・ベンゼン

スルホンアミド

8.99 "

水

3.00 "

メタノール

2.00 "

又得られた感光性樹脂原版の露光条件は下記の通りである。

活性光線の波長：360 nm

露光時間：4分

現像液：水

## 実験(1)

熱処理時間を3分間に固定し、熱処理温度を変動させ、得られたレリーフの深さととの相関々係を調べたところ第1図に示す結果が得られた。

第1図からも明らかな様に熱処理温度が85℃付近においてレリーフ深度は最も大きくなり、そ

熱処理温度を100℃に固定し、熱処理時間を変動させて、レリーフの深さととの相関々係を調べたところ第3図に示す結果が得られた。即ち熱処理時間を8分間程度とした場合に、レリーフ深度は最大となっており、熱処理時間がこれより長くても短くてもレリーフ深度は浅くなる。

## 実験(4)

実験(3)と同様に、熱処理時間を変動させて感光層における光散乱度との相関々係を調べたところ第4図に示す結果が得られた。尚比較対象として実験(2)に用いたと同様、充填ポリマーの結晶化度が高い感光性樹脂原版について同様の実験を行ないその結果を併わせて第4図に示した。

第4図に示される通り、結晶化度の低いポリマーを含有した感光性樹脂原版の方が、結晶化度の高いポリマーを含有したものに比べ全般的に光散乱度は低く、即ち透明性の高い感光層が得られる。又熱処理時間が10分間となるまでは、熱処理時間の増加に伴い光散乱度は低下しているが、10分間以上になつても光散乱度はそれ以上低下即ち

の前後ではレリーフ深度は低下しているが、40～120℃範囲では比較的良好な成績を残している。

## 実験(2)

実験(1)と同様に、熱処理温度を変動させて得られた感光性樹脂原版に活性光線を照射し、照射後、現像に要する時間との相関々係を調べると第2図に示す結果が得られた。尚比較対象として前述の充填ポリマーに代えて成形後の結晶化度が16%となるε-カプロラクタム65部とビスアミノプロピルピペラジンのアジピン酸塩85部を縮合して得たポリアミドを含有した感光性樹脂原版を用いて得られたデータを併せて第2図に示している。

第2図に示される様に、結晶化度を低くした結晶性ポリマーを用いた場合には、熱処理温度が変化しても現像に要する時間はあまり変化しない。一方結晶化度の高くしたポリマーを用いた場合には、熱処理温度が85℃付近で現像に長時間を要するか若しくは現像不能に陥っている。

## 実験(3)

透明性がそれ以上向上する訳ではない。

以上の実験結果から、結晶化度の低いポリマーを含有させた感光性樹脂原版に、熱処理条件(熱処理温度、熱処理時間等)を適正に設定して熱処理を施すことによつて、該樹脂原版の透明性及びレリーフ深度を著しく改善することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

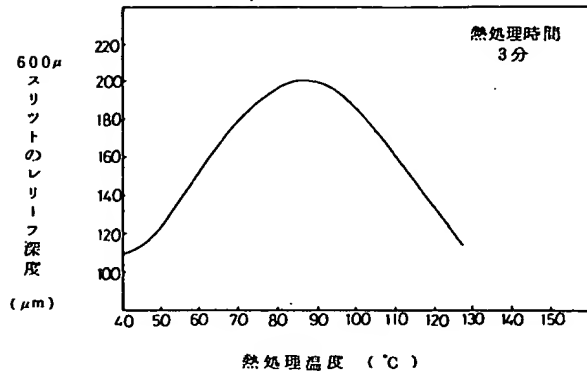
第1～4図は本発明に係る基礎実験データを示すグラフであつて、第1図は熱処理温度とレリーフ深度の関係を示すグラフ、第2図は熱処理温度と現像時間の関係を示すグラフ、第3図は熱処理時間とレリーフ深度の関係を示すグラフ、第4図は熱処理時間と光散乱度の関係を示すグラフである。

出願人 東洋紡績株式会社

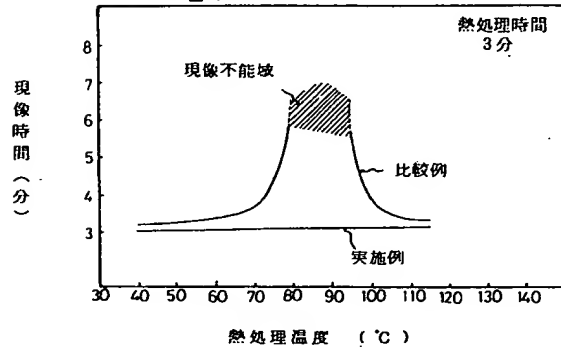
代理人 弁理士 箱木久一



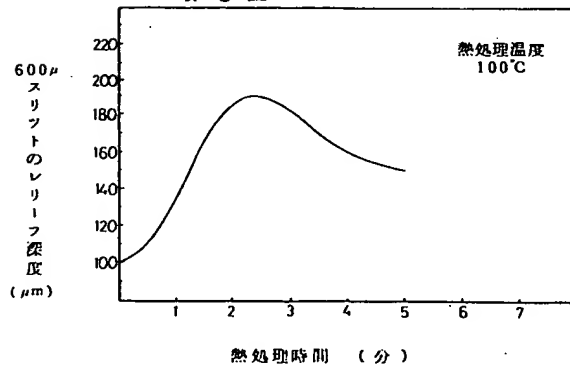
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

